

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Reference 13

(11)Publication number : 09-227831  
 (43)Date of publication of application : 02.09.1997

(51)Int.Cl. C09D183/04  
 C09C 3/12  
 C09D 5/00  
 C09D 7/12  
 C09K 3/18

(21)Application number : 08-340471 (71)Applicant : TOTO LTD  
 (22)Date of filing : 05.12.1996 (72)Inventor : HAYAKAWA MAKOTO  
 SHIMOBUKIKOSHI MITSUhide

(30)Priority  
 Priority number : 07354649 Priority date : 22.12.1995 Priority country : JP

## (54) PHOTOCATALYTIC, HYDROPHILIC COATING COMPOSITION

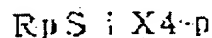
## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photocatalytic, hydrophilic coating compsn. which possesses excellent long-term storage stability and, upon photoexcitation, highly hydrophilizes the surface of a member and maintains the hydrophilicity by dispersing photocatalytic titanium oxide particles in a coating forming element comprising siloxane.

SOLUTION: Into a coating forming element comprising a siloxane represented by formula I (R represents H or a monovalent org. group; X represents an alkoxy or a halogen;  $0 < p < 2$ ; and  $0 < q < 4$ ) are dispersed titanium oxide particles having a surface coated with a hydrolyzable silane deriv. represented by formula II (R and X are each as defined above; and p is 1 or 2). Photoexcitation is conducted to photocatalytically replace at least part of org. groups bonded to the silicon atom in the silicone molecule on the surface of the coating by hydroxyl groups, and the surface of the coating is hydrophilized according to the photoexcitation. An excitation light dose of not less than  $0.001 \text{ mW/cm}^2$  suffices for highly hydrophilizing the surface of the substrate. Light sources utilizable herein include sunlight and light from a mercury lamp. The thickness of the surface layer is pref. not more than  $0.4 \mu\text{m}$ , and the contact angle between the surface and water is pref. not more than  $10^\circ$ .



I



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.09.1998  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number] 3303696  
 [Date of registration] 10.05.2002  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-227831

(43) 公開日 平成9年(1997)9月2日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 183/04	PMT		C 0 9 D 183/04	PMT
C 0 9 C 3/12	PCH		C 0 9 C 3/12	PCH
C 0 9 D 5/00	PPG		C 0 9 D 5/00	PPG
7/12	PSJ		7/12	PSJ
C 0 9 K 3/18	1 0 4		C 0 9 K 3/18	1 0 4
審査請求 未請求 請求項の数9 FD (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-340471

(22) 出願日 平成8年(1996)12月5日

(31) 優先権主張番号 特願平7-354649

(32) 優先日 平7(1995)12月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72) 発明者 早川 信

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72) 発明者 下吹越 光秀

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(54) 【発明の名称】 光触媒性親水性コーティング組成物

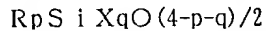
(57) 【要約】

【課題】 優れた長期保存安定性を有するとともに、部材表面を高度の親水性になし、かつ維持することの可能な親水性コーティング組成物を提供すること。

【解決手段】 シロキサンポリマーからなる塗膜形成要素と；加水分解性シラン誘導体モノマー、シロキサンオリゴマー、又はシリケートオリゴマーで表面を被覆された光触媒粒子と；からなる光触媒性親水性コーティング組成物。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 (a) 平均組成式

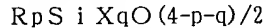


(式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、p及びqは $0 < p < 2$ 、 $0 < q < 4$ を満足する数である)で表されるシロキサンからなる塗膜形成要素であって、硬化させるとシリコーン樹脂の被膜を形成するもの、

(b) 一般式  $R_p S_i X_4-p$ 

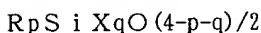
(式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、pは1または2である)で表される加水分解性シラン誘導体で表面を被覆した酸化チタン粒子であって、前記塗膜形成要素中に分散され、光励起によって前記被膜の表面のシリコーン分子中のケイ素原子に結合した有機基を光触媒作用により少なくとも部分的に水酸基に置換させ、さらに光励起に応じて被膜の表面を親水化するための光触媒性酸化チタン粒子、を含有することを特徴とする光触媒性親水性コーティング組成物。

## 【請求項2】 (a) 平均組成式



(式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、p及びqは $0 < p < 2$ 、 $0 < q < 4$ を満足する数である)で表されるシロキサンからなる塗膜形成要素であって、硬化させるとシリコーン樹脂の被膜を形成するもの、

## (b) 平均組成式



(式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、p及びqは $0 < p < 2$ 、 $0 < q < 4$ を満足する数である)で表されるシロキサンオリゴマーで表面を被覆した酸化チタン粒子であって、前記塗膜形成要素中に分散され、光励起によって前記被膜の表面のシリコーン分子中のケイ素原子に結合した有機基を光触媒作用により少なくとも部分的に水酸基に置換させ、さらに光励起に応じて被膜の表面を親水化するための光触媒性酸化チタン粒子、を含有することを特徴とする光触媒性親水性コーティング組成物。

## 【請求項3】 (a) 平均組成式



(式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた

2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、p及びqは $0 < p < 2$ 、 $0 < q < 4$ を満足する数である)で表されるシロキサンからなる塗膜形成要素であって、硬化させるとシリコーン樹脂の被膜を形成するもの、

(b) 一般式  $S_i X_4$ 

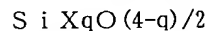
(式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子である)で表される4官能加水分解性シラン誘導体で表面を被覆した酸化チタン粒子であって、前記塗膜形成要素中に分散され、光励起によって前記被膜の表面のシリコーン分子中のケイ素原子に結合した有機基を光触媒作用により少なくとも部分的に水酸基に置換させ、さらに光励起に応じて被膜の表面を親水化するための光触媒性酸化チタン粒子、を含有することを特徴とする光触媒性親水性コーティング組成物。

## 【請求項4】 (a) 平均組成式



(式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、p及びqは $0 < p < 2$ 、 $0 < q < 4$ を満足する数である)で表されるシロキサンからなる塗膜形成要素であって、硬化させるとシリコーン樹脂の被膜を形成するもの、

## (b) 平均組成式



(式中、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、qは $0 < q < 4$ を満足する数である)で表されるシリケートオリゴマーで表面を被覆した酸化チタン粒子であって、前記塗膜形成要素中に分散され、光励起によって前記被膜の表面のシリコーン分子中のケイ素原子に結合した有機基を光触媒作用により少なくとも部分的に水酸基に置換させ、さらに光励起に応じて被膜の表面を親水化するための光触媒性酸化チタン粒子、を含有することを特徴とする光触媒性親水性コーティング組成物。

【請求項5】 光励起に応じて表面が斯く親水化された前記被膜は、その表面に付着した湿分の凝縮水及び／又は水滴が被膜の表面に広がるのを可能にし、以て、該被膜によって被覆された基材が湿分の凝縮水及び／又は水滴によって曇り若しくは翳るのを防止することを特徴とする請求項1～4に記載の光触媒性親水性コーティング組成物。

【請求項6】 光励起に応じて表面が斯く親水化された前記被膜は、降雨にさらされた時に付着堆積物及び／又は汚染物が雨水により洗い流されるのを可能にし、以て、表面の自己浄化を可能にすることを特徴とする請求項1～4に記載の光触媒性親水性コーティング組成物。

【請求項7】 光励起に応じて表面が強く親水化された前記被膜は、汚染物を含んだ雨水が接触したときに汚染物が表面に付着するのを防止することを特徴とする請求項1～4に記載の光触媒性親水性コーティング組成物。

【請求項8】 光励起に応じて表面が強く親水化された前記被膜は、水に浸漬したとき又は水で濡らしたときに付着堆積物及び／又は汚染物を釈放し、以て、表面を水で洗浄するのを容易にすることを特徴とする請求項1～4に記載の光触媒性親水性コーティング組成物。

【請求項9】 請求項1～8に記載のコーティング組成物をpH3～8の溶媒に分散させてなる組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、部材表面を高度の親水性になし、かつ維持することの可能な塗膜を形成するための親水性コーティング組成物に関する。より詳しくは、本発明は、鏡、ガラス、レンズ、プリズムその他の透明部材の表面を高度に親水化することにより、部材の曇りや水滴形成を防止することの可能な塗膜を形成するための防曇性コーティング組成物に関する。本発明は、また、建物や窓ガラスや機械装置や物品の表面を高度に親水化することにより、表面が汚れるのを防止し、又は表面を水を用いて清浄化することの可能な塗膜を形成するための易清浄性コーティング組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】寒冷時に自動車その他の乗物の風防ガラスや窓ガラス、建物の窓ガラス、眼鏡のレンズ、及び各種計器盤のカバーガラスが凝縮湿分で曇るのはしばしば経験されることである。また、浴室や洗面所の鏡や眼鏡のレンズが湯気で曇ることも良く遭遇される。物品の表面に曇りが生じるのは、表面が雰囲気露点以下の温度に置かれると雰囲気中の湿分が凝縮して表面に結露し、水滴状に成長するからである。凝縮水滴が十分に細かく、それらの直径が可視光の波長の1/2程度であれば、水滴は光を散乱し、ガラスや鏡は見掛け上不透明となり、やはり可視性が失われる。湿分の凝縮が更に進行し、細かい凝縮水滴が互いに融合してより大きな離散した水滴に成長すれば、水滴と表面との界面並びに水滴と空気との界面における光の屈折により、それらの表面は翳り、ぼやけ、斑模様になり、或いは曇る。その結果、ガラスのような透明物品では透視像が歪んで透視性が低下し、鏡では反射像が乱される。更に、車両の風防ガラスや窓ガラス、建物の窓ガラス、車両のバックミラー、眼鏡のレンズ、マスクやヘルメットのシールドが降雨や水しぶきを受け、離散した多数の水滴が表面に付着すると、それらの表面は翳り、ぼやけ、斑模様になり、或いは曇り、やはり可視性が失われる。ここで用いる“防曇”の用語は、このような曇りや凝縮水滴の成長や水滴の付着による光学的障害を防止する技術を広く意味する。言うまでもなく、上記“曇り”は安全性や種々の作

業の能率に深い影響を与える。例えば、車両の風防ガラスや窓ガラス、車両のバックミラーが、寒冷時や雨天に翳り或いは曇ると、視界の確保が困難となり、交通の安全性が損われる。内視鏡レンズやデンタルミラー、歯科用レーザー治療器の集束レンズが曇ると、的確な診断、手術、処置の障害となる。計器盤のカバーガラスが曇るとデータの読みが困難となる。

【0003】他方、建築及び塗料の分野においては、環境汚染に伴い、建築外装材料や屋外建造物やその塗膜の汚れが問題となっている。大気中に浮遊する煤塵や粒子は晴天には建物の屋根や外壁に堆積する。堆積物は降雨に伴い雨水により流され、建物の外壁を流下する。更に、雨天には浮遊煤塵は雨によって持ち運ばれ、建物の外壁や屋外建造物の表面を流下する。その結果、表面には、雨水の道筋に沿って汚染物質が付着する。表面が乾燥すると、表面には縞状の汚れが現れる。建築外装材料や塗膜の汚れは、カーボンブラックのような燃焼生成物や、都市煤塵や粘土粒子のような無機質物質の汚染物質からなる。このような汚染物質の多様性が防汚対策を複雑にしているものと考えられる（橘高義典著“外壁仕上材料の汚染の促進試験方法”、日本建築学会構造系論文報告集、第404号、1989年10月、p. 15-24）。従来の通念では、上記建築外装などの汚れを防止するためにはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のような撥水性の塗料が好ましいと考えられていたが、最近では、疎水性成分を多く含む都市煤塵に対しては、塗膜の表面を出来るだけ親水性にするのがよいと考えられている（高分子、44巻、1995年5月号、p. 307）。そこで、親水性のグラフトポリマーで建物を塗装することが提案されている（新聞“化学工業日報”、1995年1月30日）。報告によれば、この塗膜は水との接触角に換算して30～40°の親水性を呈する。しかしながら、粘土鉱物で代表される無機質塵埃の水との接触角は20°から50°であり、水との接触角が30～40°のグラフトポリマーに対して親和性を有し、その表面に付着しやすいので、このグラフトポリマーの塗膜は無機質塵埃による汚れを防止することができないと考えられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、部材表面を高度の親水性になし、かつ維持することの可能な塗膜を形成するための、保存安定性に優れた親水性コーティング組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、鏡、ガラス、レンズ、プリズムその他の透明部材の表面を高度に親水化することにより、部材の曇りや水滴形成を防止することの可能な塗膜を形成するための、保存安定性に優れた防曇性コーティング組成物を提供することである。本発明の他の目的は、建物や窓ガラスや機械装置や物品の表面を高度に親水化することにより、表面が汚れるのを防止し、又は表面を水を用いて清浄化

することの可能な塗膜を形成するための、保存安定性に優れた易清浄性コーティング組成物を提供することである。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、光触媒を含有する表面層を形成した部材において、光触媒を光励起すると、部材の表面が高度に親水化されるという発見に基づく。この現象は以下に示す機構により進行すると考えられる。すなわち、光触媒の価電子帯上端と伝導帯下端とのエネルギーギャップ以上のエネルギーを有する光が光触媒に照射されると、光触媒の価電子帯中の電子が励起されて伝導電子と正孔が生成し、そのいずれかまたは双方の作用により、表面に極性が付与される。それにより、表面に、水が化学吸着し、さらに、その上に物理吸着水層が形成され増加する。それにより、表面が水濡れ角 $10^\circ$ 以下の高度の親水性を呈するようになる。

【0006】本発明においては、平均組成式 $R_p S_i X_q O_{(4-p-q)/2}$ （式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、p及びqは $0 < p < 2$ 、 $0 < q < 4$ を満足する数である）で表されるシロキサンからなる塗膜形成要素であって、硬化させるとシリコン樹脂の被膜を形成するものと；一般式 $R_p S_i X_{4-p}$ （式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、pは1または2である）で表される加水分解性シラン誘導体で表面を被覆した酸化チタン粒子であって、前記塗膜形成要素中に分散され、光励起によって前記被膜の表面のシリコン分子中のケイ素原子に結合した有機基を光触媒作用により少なくとも部分的に水酸基に置換させ、さらに光励起に応じて被膜の表面を親水化するための光触媒性酸化チタン粒子；又は平均組成式 $R_p S_i X_q O_{(4-p-q)/2}$ （式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、p及びqは $0 < p < 2$ 、 $0 < q < 4$ を満足する数である）で表されるシロキサンオリゴマーで表面を被覆した酸化チタン粒子であって、前記塗膜形成要素中に分散され、光励起によって前記被膜の表面のシリコン分子中のケイ素原子に結合した有機基を光触媒作用により少なくとも部分的に水酸基に置換させ、さらに光励起に応じて被膜の表面を親水化するための光触媒性酸化チタン粒子；又は一般式 $S_i X_4$ （式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子である）で表される4官能加水分解性シラン誘導体で

表面を被覆した酸化チタン粒子であって、前記塗膜形成要素中に分散され、光励起によって前記被膜の表面のシリコン分子中のケイ素原子に結合した有機基を光触媒作用により少なくとも部分的に水酸基に置換させ、さらに光励起に応じて被膜の表面を親水化するための光触媒性酸化チタン粒子；若しくは平均組成式 $S_i X_q O_{(4-q)/2}$ （式中、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、qは $0 < q < 4$ を満足する数である）で表されるシリケートオリゴマーで表面を被覆した酸化チタン粒子であって、前記塗膜形成要素中に分散され、光励起によって前記被膜の表面のシリコン分子中のケイ素原子に結合した有機基を光触媒作用により少なくとも部分的に水酸基に置換させ、さらに光励起に応じて被膜の表面を親水化するための光触媒性酸化チタン粒子、を含有することを特徴とする光触媒性親水性コーティング組成物を提供する。係るコーティング組成物により基材表面に塗膜を形成すると、シリコンの硬化反応により、基材表面には光触媒性酸化チタン粒子とシリコンを含有する表面層が形成されるようになる。この場合、光触媒の光励起によってシリコン分子中のケイ素原子に結合した有機基を光触媒作用により少なくとも部分的に水酸基に置換され、さらにその上に光触媒の光励起に応じて物理吸着水層が形成されることにより、表面が水濡れ角 $0^\circ$ に近い親水性を呈するようになると共に、暗所に保持したときの親水維持性が向上する。本発明では、さらに光触媒性酸化チタン粒子に、表面が予め上記加水分解性シラン誘導体、又は上記シロキサンオリゴマー、又は4官能加水分解性シラン誘導体、若しくは上記シリケートオリゴマーで被覆されているようにしたので、光触媒性酸化チタン粒子は中性液体中でも優れた分散安定性を発揮できるようになる。ところで、請求項1～4の(a)で示されるシロキサンポリマー成分は、中性液体中で最も分散安定性が良好なことから、上記被覆により、上記光触媒性親水性コーティング組成物は、中性条件にすることにより、良好な保存安定性を発揮するようになる。その理由は次のように考えられる。すなわち、光触媒性酸化チタン粒子のみの場合は等電点は7付近にあり、中性条件では粒子表面の表面がほとんどゼロになり凝集しやすくなるが、表面を上記物質により被覆することにより、粒子表面の等電点が酸性側にずれて優れた分散安定性を発揮できるようになると考えられる。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明において、光触媒性酸化チタンとは、その結晶の伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー（すなわち短い波長）の光（励起光）を照射したときに、価電子帯中の電子の励起（光励起）が生じて、伝導電子と正孔を生成しうる酸化チタンをいい、例えば、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン等の結晶性酸化チタンが好適に利用できる。本発明における高度の親水性とは、水との

接触角に換算して $10^\circ$ 以下、好ましくは $5^\circ$ 以下の水濡れ性を呈する状態をいう。

【0008】請求項1～4の(a)に記述されるシリコーンは、平均組成式 $R_pSiO_{(4-p)/2}$ (式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、pは $0 < p < 2$ を満足する数である)で表される樹脂である。この樹脂は後述するシリコーンの前駆体を部分的に加水分解、脱水縮重合することにより得ることができる。

【0009】ここでシリコーンの前駆体としては、平均組成式 $R_pSiX_qO_{(4-p-q)/2}$ (式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、p及びqは $0 < p < 2$ 、 $0 < q < 4$ を満足する数である)で表されるシロキサンからなる塗膜形成要素、又は一般式 $R_pSiX_{4-p}$ (式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、pは1または2である)で表される加水分解性シラン誘導体からなる塗膜形成要素、が好適に利用できる。

【0010】ここで上記加水分解性シラン誘導体からなる塗膜形成要素としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジプロポキシシラン、フェニルメチルジブトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリプロポキシシラン、n-プロピルトリブトキシシラン、γ-グリコキシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が好適に利用できる。

【0011】また、上記シロキサンからなる塗膜形成要素としては、上記加水分解性シラン誘導体の部分加水分解及び脱水縮重合、又は上記加水分解性シラン誘導体の部分加水分解物と、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジエトキシジメトキシシラン等の部分加水分解

物との脱水縮重合等で作製することができる。

【0012】請求項1の(b)に記述される酸化チタンを被覆する加水分解性シラン誘導体は、一般式 $R_pSiX_{4-p}$ (式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、pは1または2である)で表される加水分解性シラン誘導体である。

【0013】ここで上記加水分解性シラン誘導体としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジプロポキシシラン、フェニルメチルジブトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリプロポキシシラン、n-プロピルトリブトキシシラン、γ-グリコキシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が好適に利用できる。

【0014】請求項2の(b)に記述される酸化チタンを被覆するシロキサンオリゴマーは、平均組成式 $R_pSiX_qO_{(4-p-q)/2}$ (式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、p及びqは $0 < p < 2$ 、 $0 < q < 4$ を満足する数である)で表されるシロキサンオリゴマーであり、上記加水分解性シラン誘導体の部分加水分解及び脱水縮重合、又は上記加水分解性シラン誘導体の部分加水分解物と、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジエトキシジメトキシシラン等の部分加水分解物との脱水縮重合等で作製することができる加水分解性シラン誘導体の2～10量体をいう。

【0015】請求項3の(b)に記述される酸化チタンを被覆する4官能加水分解性シラン誘導体は、一般式 $SiX_4$ (式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子である)で表される4官能加水分解性シラン誘導体である。

【0016】ここで上記4官能加水分解性シラン誘導体としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジエトキシジメトキシシラン等が好適に利用できる。

【0017】請求項4の(b)に記述される酸化チタンを被覆するシリケートオリゴマーは、平均組成式 $\text{SiX}_q\text{O}(4-q)/2$  (式中、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、qは $0 < q < 4$ を満足する数である)で表されるシリケートオリゴマーであり、上記4官能加水分解性シラン誘導体の部分加水分解及び脱水縮重合等で作製することができる4官能加水分解性シランの2~10量体をいう。

【0018】酸化チタン粒子への上記被覆物の固定方法は、例えば、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法、刷毛塗り、スポンジ塗り等の方法で被覆後、熱処理等の方法で固定する。

【0019】コーティング組成物には、Ag、Cu、Znのような金属を添加することができる。前記金属を添加した場合、塗膜により形成される表面層は、表面に付着した細菌や黴を暗所でも死滅させることができる。

【0020】コーティング組成物には、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、Osのような白金族金属を添加することができる。前記金属を添加した場合、塗膜により形成される表面層は、光触媒の酸化還元活性を増強でき、有機物汚れの分解性、有害気体や悪臭の分解性を向上させることができる。

【0021】コーティング組成物は、その他に水、エタノール、プロパノール等の溶媒や、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、マレイン酸等のシリコンの前駆体の加水分解を促進する触媒や、トリブチルアミン、ヘキシルアミンなどの塩基性化合物類、アルミニウムトリイソプロポキシド、テトライソプロピルチタネートなどの酸性化合物類等のシリコンの前駆体を硬化させる触媒や、シランカップリング剤等のコーティング液の分散性を向上させる界面活性剤などを添加してもよい。

【0022】本発明のコーティング組成物の利用方法は、基本的には、基材表面にコーティング組成物を塗布し、硬化させて塗膜を形成することによる。

【0023】上記コーティング組成物の塗布方法としては、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法、刷毛塗り、スポンジ塗り等の方法が好適に利用できる。硬化方法としては、熱処理、室温放置、紫外線照射等により重合させて行うことができる。

【0024】上記方法で部材表面に塗膜を形成すると、部材表面は光触媒の光励起に応じて親水性を呈するようになる。ここで、光触媒の光励起により、基材表面が高度に親水化されるためには、励起光の照度は0.001

mW/cm<sup>2</sup>以上あればよいが、0.01mW/cm<sup>2</sup>以上だと好ましく、0.1mW/cm<sup>2</sup>以上だとより好ましい。光触媒の光励起に用いる光源としては、太陽光、室内照明、蛍光灯、水銀灯、白熱電灯、キセノンランプ、高圧ナトリウムランプ、メタルハライドランプ、BLBランプ等が好適に利用できる。

【0025】部材表面に塗膜により形成される表面層の膜厚は、0.4μm以下にするのが好ましい。そうすれば、光の乱反射による白濁を防止することができ、表面層は実質的に透明となる。さらに、表面層の膜厚を、0.2μm以下にすると一層好ましい。そうすれば、光の干渉による表面層の発色を防止することができる。また、表面層が薄ければ薄いほどその透明度は向上する。更に、膜厚を薄くすれば、表面層の耐摩耗性が向上する。

【0026】PCT/JP96/00733号に示したように、部材表面が水との接触角に換算して10°以下の状態であれば、空気中の湿分や湯気が結露しても、凝縮水が個々の水滴を形成せずに一様な水膜になる傾向が顕著になる。従って、表面に光散乱性の曇りを生じない傾向が顕著になる。同様に、窓ガラスや車両用バックミラーや車両用風防ガラスや眼鏡レンズやヘルメットのシールドが降雨や水しぶきを浴びた場合に、離散した目障りな水滴が形成されずに、高度の視界と可視性を確保し、車両や交通の安全性を保証し、種々の作業や活動の能率を向上させる効果が飛躍的に向上する。また、同様にPCT/JP96/00733号に示したように、部材表面が水との接触角に換算して10°以下、好ましくは5°以下の状態であれば、都市煤塵、自動車等の排気ガスに含有されるカーボンブラック等の燃焼生成物、油脂、シーラント溶出成分等の疎水性汚染物質、及び無機粘土質汚染物質双方が付着しにくく、付着しても降雨や水洗により簡単に落せる状態になる。

【0027】部材表面が上記高度の親水性を呈し、かつその状態を維持するようになれば、上記防曇効果、表面清浄化効果の他、帯電防止効果(ほこり付着防止効果)、断熱効果、水中での気泡付着防止効果、熱交換器における効率向上効果、生体親和性向上効果等が発揮されるようになる。

【0028】本発明が適用可能な基材としては、防曇効果を期待する場合には透明な部材であり、その材質はガラス、プラスチック等が好適に利用できる。適用可能な基材を用途でいえば、車両用後方確認ミラー、浴室用鏡、洗面所用鏡、歯科用鏡、道路鏡のような鏡；眼鏡レンズ、光学レンズ、照明用レンズ、半導体用レンズ、複写機用レンズ、車両用後方確認カメラレンズのようなレンズ；プリズム；建物や監視塔の窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗物の窓ガラス；自動車、オートバイ、鉄道車両、航空機、船



船、潜水艇、雪上車、スノーモービル、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗物の風防ガラス；防護用ゴーグル、スポーツ用ゴーグル、防護用マスクのシールド、スポーツ用マスクのシールド、ヘルメットのシールド、冷凍食品陳列ケースのガラス、中華饅頭等の保温食品の陳列ケースのガラス；計測機器のカバー、車両用後方確認カメラレンズのカバー、レーザー歯科治療器等の集束レンズ、車間距離センサー等のレーザー光検知用センサーのカバー、赤外線センサーのカバー；カメラ用フィルター、及び上記物品表面に貼着させるためのフィルム、シート、シール等を含む。

【0029】本発明が適用可能な基材としては、表面清浄化効果を期待する場合にはその材質は、例えば、金属、セラミック、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、それらの組合せ、それらの積層体が好適に利用できる。適用可能な基材を用途でいえば、建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、交通標識、各種表示装置、広告塔、道路用遮音壁、鉄道用遮音壁、橋梁、ガードレールの外装及び塗装、トンネル内装及び塗装、碍子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー、ビニールハウス、車両用照明灯のカバー、住宅設備、便器、浴槽、洗面台、照明器具、照明カバー、台所用品、食器、食器洗浄器、食器乾燥器、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇、及び上記物品表面に貼着させるためのフィルム、シート、シール等を含む。

【0030】本発明が適用可能な基材としては、帯電防止効果を期待する場合にはその材質は、例えば、金属、

セラミック、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、それらの組合せ、それらの積層体が好適に利用できる。適用可能な基材を用途でいえば、ブラウン管、磁気記録メディア、光記録メディア、光磁気記録メディア、オーディオテープ、ビデオテープ、アナログレコード、家庭用電気製品のハウジングや部品や外装及び塗装、OA機器製品のハウジングや部品や外装及び塗装、建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、及び上記物品表面に貼着させるためのフィルム、シート、シール等を含む。

#### 【0031】

【実施例】塩素法にて作製した酸化チタン粒子を $\gamma$ -グリコキシドプロピルトリメトキシシランで表面処理した後、pH7の水中に分散させた。この分散液と、シロキサン樹脂塗料を混合後、エタノールで希釈し、3時間攪拌し、コーティング液を得た。このコーティング液を1か月17℃で放置したが分散性は良好であった。またこのコーティング液を石英ガラス板に塗布し、150℃で硬化させた試料に、3日間紫外線照度0.5mW/cm<sup>2</sup>のBLBランプを照射したところ、水との接触角は0°になった。

#### 【0032】

【発明の効果】本発明の光触媒性親水性コーティング組成物によれば、優れた長期保存安定性を有するとともに、部材表面を高度の親水性にし、かつ維持することができる。